

Herstellung von Perovskit-Teilchen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perovskit-Teilchen mit hoher Kristallinität und hoher Reinheit sowie durch das Verfahren erhältliche Perovskit-Teilchen.

Die Stoffgruppe der Perovskite, eine spezielle Gruppe gemischter Metalloxide, besitzt außergewöhnliche chemische und physikalische Eigenschaften, beispielsweise ein katalytisches, ferroelektrisches, pyroelektrisches, piezoelektrisches und dielektrisches Verhalten. Aufgrund dieser Eigenschaften finden Perovskite eine vielseitige Verwendung, beispielsweise in piezoelektrischen Schichten und Hochleistungskondensatoren, Hochtemperaturmembranen für Brennstoffzellen, Hochtemperaturleiter sowie auf den Gebieten der Ferroelektrizität, Spinelektronik, des kolossalen Magnetwiderstands und der nichtlinearen optischen Eigenschaften.

Da die Eigenschaften der Perovskite im Wesentlichen von der Kristallchemie abhängen, ist die Herstellung von reinen, stöchiometrischen, homogenen und kristallinen Perovskitmaterialien mit regulierten Kristallitgrößen von hohem wissenschaftlichen und technologischem Interesse. Gerade für die Herstellung dünner Schichten oder Keramiken sind reine nanoskalige Pulver erwünscht. Es hat sich gezeigt, dass die Qualität einer keramischen Schicht mit abnehmender Partikelgröße der zu ihrer Herstellung verwendeten Ausgangsmaterialien besser wird, wobei gleichzeitig die erforderlichen Sintertemperaturen sinken und die Verarbeitungsbedingungen somit günstiger werden. Auch für die Bildung von feinkörnigen Keramiken durch Sinterverfahren sind Perovskite mit kleinen Kristallitgrößen von großem Interesse.

Ein sehr gut untersuchtes Perovskitmaterial ist Bariumtitanat. Bariumtitanat

besitzt eine hohe Dielektrizitätskonstante und ferroelektrische Eigenschaften, die für eine Verwendung in elektronischen und optischen Vorrichtungen von großer Bedeutung sind. BaTiO_3 existiert in verschiedenen kristallografischen Modifikationen, wobei die tetragonalen und kubischen Polymorphismen am besten untersucht sind. Bei der Herstellung von mehrschichtigen Kondensatoren ist es eine entscheidende Voraussetzung, dass das BaTiO_3 -Pulver leicht in dünne Folien verarbeitet werden kann. Deshalb ist es wünschenswert, BaTiO_3 mit kleinen Kristallitgrößen, einer hohen Reinheit und einer homogenen Zusammensetzung bereitzustellen.

Im Hinblick auf die Bedeutung von Perovskiten ist es nicht verwunderlich, dass in der Vergangenheit viele Versuche zur Synthese von Perovskitmaterialien durchgeführt wurden. Es wurde beispielsweise versucht, kristalline Perovskite über Sol-Gel-Verfahren herzustellen (Special Issue on „Sol-Gel-Processing of Ferroelectric Materials“ J. Sol-Gel Sci. Tech. 1999, 16, No. 1-2). Insbesondere sind Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von Titaniumalkoxiden und Bariumsalzen angewandt worden, allerdings ist bei diesen Verfahren oft die Zugabe von Liganden und anderen organischen Additiven als Komplexbildner oder Stabilisierungsmittel zur Kontrolle der Partikelgröße und zum Erhalt der partikulären Stabilität sowie zur Verhinderung der Partikelagglomeration erforderlich (O'Brien et al., J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12085-12086).

Ein anderes im Stand der Technik bekanntes Verfahren ist die hydrothermale Behandlung von Titanverbindungen, wie etwa Titaniumalkoxid, Titaniumoxid oder Titaniumoxidgelen, in Gegenwart von Bariumsalzen in einer stark alkalischen Lösung (Clark et al., J. Mater. Chem. 1999, 9, 83-91; Dutta und Gregg, Chem. Mater. 1992, 843-846 und Walton et al., J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12547-12555). Jedoch sind die Teilchengrößen der mit diesen Verfahren hergestellten Perovskite unerwünscht groß.

Bei den meisten der im Stand der Technik bekannten Verfahren zur

- 3 -

Herstellung von Perovskitmaterialien werden Perovskit-Teilchen mit einer Größe im Bereich von einigen Hundert bis etwa 50 nm gebildet. Die Eigenschaften von Perovskiten, beispielsweise die Ferroelektrizität hängt wesentlich von der Partikelgröße ab. Teilchen mit einer Größe im so genannten kritischen Größenbereich von etwa 10-20 nm sind deshalb von besonderem Interesse, da solche Teilchen kein ferroelektrisches Verhalten mehr aufweisen. Im Stand der Technik sind jedoch keine Syntheseverfahren beschrieben, durch die Perovskit-Teilchen mit dieser gewünschten Größe in hoher Reinheit und zufriedenstellender Ausbeute hergestellt werden können.

Somit ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein einfaches und effizientes Verfahren zur Herstellung von Perovskit-Teilchen mit einer Größe von weniger als etwa 50 nm bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Perovskit-Teilchen, worin die Zugabe von Liganden und anderen organischen Additiven zur Kontrolle der Partikelgröße und zum Erhalt der Partikelstabilität nicht erforderlich ist. Noch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines halogenfreien Verfahrens zur Herstellung von Perovskiten. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem Perovskit-Teilchen in hoher Reinheit und mit hohen Ausbeuten herstellbar sind.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Perovskit-Teilchen der Formel ABO_3 ,
worin A ein Metall geringerer Wertigkeit oder eine Mischung von Metallen geringerer Wertigkeit ist,
worin B ein Metall hoher Wertigkeit oder eine Mischung von Metallen höherer Wertigkeit ist,
gekennzeichnet durch die Schritte
(a) Lösen des ersten Metalls oder der Mischung von Metallen A in einem wasserfreien Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und
(b) Umsetzen der Lösung aus (a) mit einem Alkoxid des zweiten Metalls

- 4 -

oder der Mischung aus Metallen B der Formel $B(OR)_x$ oder/und $B(OR)_{x-2}$, worin x die Wertigkeit des Metalls B darstellt und R ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist.

5 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können mittels einer einfachen Synthese Perovskit-Teilchen mit hoher Kristallinität und hoher Reinheit bereitgestellt werden. Das gewünschte Perovskitmaterial kann vorteilhafterweise auch ohne Verwendung zusätzlicher Liganden oder organischer Additive in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit hergestellt
10 werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass weder Wasser, noch Säuren, Basen oder Gegenionen verwendet werden und das Produkt somit rein als kolloidales Sol anfällt. Ein weiterer Waschschrift ist somit nicht erforderlich. Die im Verfahren verwendeten Lösungsmittel sind einfach entfernbar, beispielsweise durch
15 Zersetzung oder Calcinierung bei der Bildung eines keramischen Körpers.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Perovskit-Teilchen der Formel ABO_3 hergestellt werden. Der Begriff „Perovskit“ im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst Materialien mit einer Perovskit-Struktur oder
20 verwandten Struktur. In der Formel ABO_3 stellt A ein Metall geringerer Wertigkeit oder die Mischung von Metallen geringerer Wertigkeit dar. Das Metall bzw. die Metalle A sind bevorzugt Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder/und Übergangselemente. Bevorzugt handelt es sich um ein- oder zweiwertige Metalle. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird
25 das Metall bzw. die Mischung von Metallen A ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium. Am meisten bevorzugt ist die Verwendung von Strontium und Barium.

In der Formel ABO_3 stellt B ein Metall hoher Wertigkeit oder die Mischung
30 von Metallen höherer Wertigkeit dar, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Übergangselementen und Metallen der Gruppen III und IV. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Metall bzw. die Metalle B aus der Gruppe der vier- oder fünfwertigen Metalle ausgewählt.

- 5 -

Bevorzugte Metalle B sind Niob, Zirkonium, Zinn und Titan. Besonders bevorzugt ist als das Metall B Titan.

5 Spezifische Beispiele von durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Verbindungen sind BaTiO_3 , SrTiO_3 , LiNbO_3 und BaZrO_3 .

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Perovskit-Teilchen der Struktur ABO_3 wird in einem ersten Schritt (a) das erste Metall in einem wasserfreien Lösungsmittel gelöst. Dabei kann jedes beliebige organische
10 Lösungsmittel verwendet werden, welches wasserfrei erhältlich ist und zum Lösen des Metalls geeignet ist. Bevorzugte Lösungsmittel sind halogenfreie Lösungsmittel, z.B. Alkohole, Ketone, Aldehyde sowie Gemische dieser Lösungsmittel. Besonders bevorzugt sind Alkohole und Gemische von Alkoholen mit Ketonen oder/und Aldehyden. Im Rahmen dieser Erfindung
15 beschreibt der Begriff „wasserfrei“ einen Wasseranteil von höchstens etwa 5 Gew.-%, bevorzugt höchstens etwa 1 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens etwa 0,1 Gew.-% und am meisten bevorzugt 0 Gew.-% Wasser. Bevorzugt wird ein Alkohol mit sterisch stabilisierender Eigenschaft verwendet. Beispiele für geeignete sterisch stabilisierende Alkohole sind Alkohole mit 4
20 oder mehr C-Atomen, z.B. (+)-Butanol und ähnliche Systeme. Besonders bevorzugt wird als Alkohol im erfindungsgemäßen Verfahren Benzylalkohol verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform werden weiterhin halogenfreie Alkohole verwendet. Beispiele für bevorzugte Ketone und Aldehyde sind Aceton, Methylethylketon, Benzophenon und Benzaldehyd.

25 Je nach Lösungsverhalten des Metalls A in dem verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch kann Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens bei Raumtemperatur oder bei einer leicht erhöhten Temperatur, beispielsweise etwa 50-100 °C, durchgeführt werden. Werden stark
30 elektropositive Elemente, wie etwa Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle als erstes Metall A verwendet, reagieren diese direkt mit Alkoholen unter Freisetzung von Wasserstoff und der Bildung der gewünschten Alkoxide. Bei der Verwendung von Erdalkalimetallen als das erste Metall A können

unlösliche bivalente Alkoxide auftreten, so dass die gebildete Lösung trüb sein kann. Gegebenenfalls kann nach Schritt (a) ein Reinigungsschritt, wie etwa eine Zentrifugation, durchgeführt werden, um ungelöste Substanzen zu entfernen.

5

In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt (a) erhaltene Lösung mit einem Alkoxid eines zweiten Metalls oder der Mischung von Metallen B mit der Formel $B(OR)_x$ oder/und $B(OR)_{x-2}$ umgesetzt, wobei x die Wertigkeit des Metalls B darstellt. R stellt einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-30 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1-8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1-5 Kohlenstoffatomen dar. Vorzugsweise ist R ein Isopropylrest. Weiterhin ist R in einer bevorzugten Ausführungsform eine halogenfreie Verbindung.

10

Das Alkoxid mit der Formel $B(OR)_x$ ist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform Titanisopropoxid.

15

Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt bei einer erhöhten Temperatur, z.B. bei einer Temperatur von etwa 100-300 °C, bevorzugt von etwa 180-230 °C, besonders bevorzugt von etwa 190-220 °C, durchgeführt. Die Reaktionsdauer kann vom Fachmann ohne Weiteres in Abhängigkeit von den verwendeten Metallen A und B festgelegt werden, insbesondere beträgt die Reaktionsdauer mehr als etwa 12 Stunden, mehr bevorzugt mehr als etwa 24 Stunden und am meisten bevorzugt etwa 48 Stunden.

20

25

Das Umsetzen der Lösung eines Metalls oder einer Mischung von Metallen A mit einem Alkoxid eines zweiten Metalls oder einer Mischung von Metallen B im Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, bevorzugt einem Druck von maximal 10 bar, beispielsweise in einem Autoklaven, erfolgen. In diesem Fall sind besonders bevorzugte Reaktionsbedingungen eine Reaktionsdauer von etwa 48 Stunden und eine Reaktionstemperatur von etwa 200 °C.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Schritt (b) in einem Überschuss des Lösungsmittel(gemisches), z.B. des Alkohols, durchgeführt. Der Überschuss des Lösungsmittel(gemisches), z.B. des Alkohols, beträgt vorzugsweise das 10-100fache.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Molverhältnis von Metall A zu Metall B entspricht insbesondere etwa dem Verhältnis von Metall A zu Metall B im gewünschten Perovskitprodukt. Ein bevorzugtes Molverhältnis A:B beträgt beispielsweise etwa 1:1.

Somit stellt das erfindungsgemäße Verfahren ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Perovskit-Teilchen dar. Vorteilhafterweise sind die Ausgangssubstanzen kommerziell erhältlich, so dass eine aufwändige Synthese von Vorläufersubstanzen nicht erforderlich ist. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Perovskit-Teilchen besitzen eine hohe Kristallinität. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es somit möglich, Perovskit-Teilchen mit einem Durchmesser < 50 nm herzustellen, beispielsweise mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 2 bis etwa 20 nm, bevorzugt von etwa 5 bis etwa 15 nm und besonders bevorzugt von etwa 5 bis etwa 10 nm. Somit ermöglicht das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren die Bereitstellung von besonders feinteiligen kristallinen Perovskiten, welche beispielsweise bei einer Verarbeitung in Keramiken oder für eine Verwendung für weitere technologische und wissenschaftliche Zwecke erwünscht sind.

Da für das Herstellungsverfahren weder Wasser noch Halogenide verwendet werden, ist es möglich, Perovskit-Teilchen herzustellen, welche eine hohe Reinheit aufweisen. Eine Kontamination mit anorganischen Substanzen, wie etwa Halogeniden und Alkaliionen, welche schwer zu entfernen sind, wird durch das erfindungsgemäße Verfahren vermieden. Somit ist ein nachfolgender Waschschrift der Perovskit-Teilchen nicht notwendigerweise erforderlich, kann aber, falls erwünscht, durchgeführt

- 8 -

werden. Eine geeignete Waschflüssigkeit ist beispielsweise Ethanol.

Weiterhin sind Fremddotierungen auf metallischen Gitterplätzen, beispielsweise durch Na^+ oder oxidischen Gitter, beispielsweise durch Carbonat, praktisch nicht vorhanden.

Vorteilhafterweise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren zudem auch die einfache Herstellung komplizierter gemischter Perovskite aus mehreren Metallen A oder/und B, welche für technologische Anwendungen besonders interessant sind.

Mit den erfindungsgemäßen Verfahren kann zudem eine hohe Ausbeute der hergestellten Perovskit-Teilchen erreicht werden. Beispielsweise können Ausbeuten von > etwa 50 %, bevorzugt > etwa 70 %, mehr bevorzugt > etwa 80 % und am meisten bevorzugt > etwa 90 % erreicht werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Perovskit-Teilchen der Formel ABO_3 , worin A ein Metall geringer Wertigkeit und B ein Metall höherer Wertigkeit ist, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind. Die erfindungsgemäßen Perovskit-Teilchen besitzen je nach Art des Perovskits bevorzugt eine Teilchengröße von 2-40 nm, mehr bevorzugt von 5-25 nm und am meisten bevorzugt von 5-10 nm.

Zudem besitzen die erfindungsgemäßen Perovskit-Teilchen vorteilhafterweise eine große Homogenität im Hinblick auf die Partikelgröße, Form und Kristallinität. Im Hinblick auf die Partikelgröße bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine hohe Homogenität, dass die Gauß'sche Standardverteilung kleiner als 30 %, bevorzugt kleiner als 25 %, mehr bevorzugt kleiner als 20 % ist.

Somit bietet die Verwendung der erfindungsgemäßen Teilchen im Vergleich mit herkömmlichen Teilchen große Vorteile bei vielen Anwendungen, beispielsweise bei der Herstellung dünner Schichten oder Keramiken.

Die erfindungsgemäßen Perovskit-Teilchen können beliebige gemischte Oxide der Formel ABO_3 sein, bevorzugt sind die Perovskit-Teilchen Bariumtitanat-, Strontiumtitanat-, Lithiumniobat- oder Bariumzirkonat-Teilchen.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung wird weiterhin durch die Figuren. 1 bis 6 und die Beispiele veranschaulicht.

Figur 1 zeigt das Ergebnis einer Röntgenpulverdiffraktometrie von Bariumtitanat (a) und Strontiumtitanat (b), welches gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde. Alle Diffraktionspeaks können entweder der Bariumtitanat- (a) oder Strontiumtitanat-Phase (b) zugewiesen werden. Es gibt kein Anzeichen für andere kristalline Nebenprodukte wie etwa Bariumcarbonat. Aufgrund der Größe der Kristalle im Nanobereich sind alle Peaks relativ breit.

Figur 2 zeigt transmissionselektronenmikroskopische Bilder von Bariumtitanat. **Figur 2(a)** zeigt ein Übersichtsbild bei einer geringeren Vergrößerung. Es kann gesehen werden, dass die Partikel nahezu kugelförmig mit Durchmessern im Bereich von 5-10 nm sind. Es kann gesehen werden, dass die Teilchen hochkristallin sind. **Figur 2(b)** zeigt ein Teilchen mit einem Durchmesser von 10 nm.

Die Figuren 3(a) – (c) zeigen transmissionselektronenmikroskopische Bilder einer $SrTiO_3$ -Probe. Es kann gesehen werden, dass die Teilchen Durchmesser im Bereich von etwa 5-8 nm besitzen.

Figur 4(a) zeigt das elektronenmikroskopische Bild einer $BaZrO_3$ -Probe. In **Figur 4(b)** ist eine Elektronenbeugungsaufnahme dieser Probe gezeigt.

Figur 5 zeigt das XRD-Diagramm einer in Aceton hergestellten $BaTiO_3$ -Probe.

Figur 6 zeigt ein transmissionselektronenmikroskopisches Bild einer in Aceton hergestellten BaTiO₃-Probe.

5 **Beispiele**

Beispiel 1: Herstellung von BaTiO₃ und SrTiO₃ in Benzylalkohol

3,57 g metallisches Barium oder Strontium wurden in 25 ml wasserfreiem Benzylalkohol bei leicht erhöhter Temperatur (etwa 50 °C) gelöst. Barium und Strontium bildeten hierbei eine leicht trübe und gelbliche Lösung im Benzylalkohol. Anschließend wurde 1 mol Äquivalent (bezogen auf Barium oder Strontium) Titanisopropoxid zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde in einen Autoklaven überführt und in einem Ofen für 48 h bei 200 °C erhitzt. Die resultierende milchige Suspension wurde zentrifugiert (6000 rpm, 10 min), das Präzipitat zweimal gründlich mit Ethanol gewaschen und an der Luft bei 60 °C getrocknet. Die Ausbeute der so synthetisierten Materialien betrug etwa 90 %.

20 **Beispiel 2: Herstellung von LiNbO₃ in Benzylalkohol**

35,2 mg Lithium wurden in 25 ml Benzylalkohol bei ca. 80 °C aufgelöst. Nach Zugabe von 1 Moläquivalent Nb(OEt)₅ wurde im Autoklaven 48 h bei 220 °C geheizt. Das weiße erhaltene Präzipitat wurde abzentrifugiert, mit Ethanol gewaschen und bei 60 °C an der Luft getrocknet. Es entstehen Nanopartikel von LiNbO₃ mit einem Durchmesser von 20 ± 4 nm.

Beispiel 3: Herstellung von BaZrO₃ in Benzylalkohol

30 3,6 mmol metallisches Barium wurden in 25 ml Benzylalkohol durch leichtes Erwärmen auf ca. 50 °C aufgelöst. Nach Zugabe eines Moläquivalents Zirkoniumisopropoxid in Isopropanol (Zr(OiPr)₄·i-PrOH) wurde das Reaktionsgemisch in einem Autoklaven 3 Tage lang auf 200 °C und danach

- 11 -

nochmals 3 Tage auf 220 °C erhitzt. Der erhaltene Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

- 5 Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Partikel 2-3 nm groß sind, die wurmförmige Agglomerate bilden (Fig 4(a)). Durch Elektronenbeugung wurde bestätigt, dass es sich dabei um BaZrO₃ handelt (Figur 4(b)).

10 **Beispiel 4: Herstellung von BaTiO₃ in Aceton**

- 275 mg metallisches Barium wurden mit 20 ml Aceton umgesetzt. Innerhalb weniger Minuten entstand ein milchig-trübes Reaktionsgemisch. Nach ca. einer Stunde wurden 569 mg Ti(OiPr)₄ zugegeben (1:1 mol Verhältnis Ba:Ti).
15 Das Gemisch wurde in einen Autoklaven gefüllt und für 3 Tage bei 130 °C in einem Heizschrank erwärmt. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert, dreimal mit Chloroform gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

- Das Pulverdiffraktogramm zeigt das für BaTiO₃ charakteristische Muster
20 (Figur 5). Kleine Signale bei $2\theta = 14,1$ und $19,4^\circ$ weisen auf Spuren von Ba(OH)₂ hin. Transmissionselektronenmikroskopie-Bilder zeigen Nanopartikel in der Größenordnung von 10-20 nm (Figur 6).

- Ein Vorteil des Aceton-Verfahrens ist die niedrige Reaktionstemperatur im
25 Vergleich zum Benzylalkohol-Prozess und die Möglichkeit, etwas größere Partikel zu erhalten. Neben Aceton eignet sich beispielsweise auch Acetophenon oder Benzaldehyd als Lösungsmittel.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Perovskit-Teilchen der Formel ABO_3 ,
5 worin A ein Metall geringerer Wertigkeit oder eine Mischung von
 Metallen geringerer Wertigkeit ist und
 B ein Metall hoher Wertigkeit oder eine Mischung von Metallen höherer
 Wertigkeit ist,
 gekennzeichnet durch die Schritte
10 (a) Lösen des ersten Metalls oder der Mischung von Metallen A in
 einem wasserfreien Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und
 (b) Umsetzen der Lösung aus (a) mit einem Alkoxid des zweiten
 Metalls oder der Mischung von Metallen B der Formel $B(OR)_x$
 oder/und $B(OR)_{x-2}$, worin x die Wertigkeit des Metalls B darstellt
15 und R ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 30
 Kohlenstoffatomen ist.
2. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
 worin das Metall A ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus
20 Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Übergangselementen.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
 worin das Metall A ausgewählt wird aus der Gruppe der ein- oder
 zweiwertigen Metalle.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
 worin das Metall A ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus
 Strontium und Barium.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
 worin das Metall B ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus
 Übergangselementen und Metallen der Gruppen III und IV.

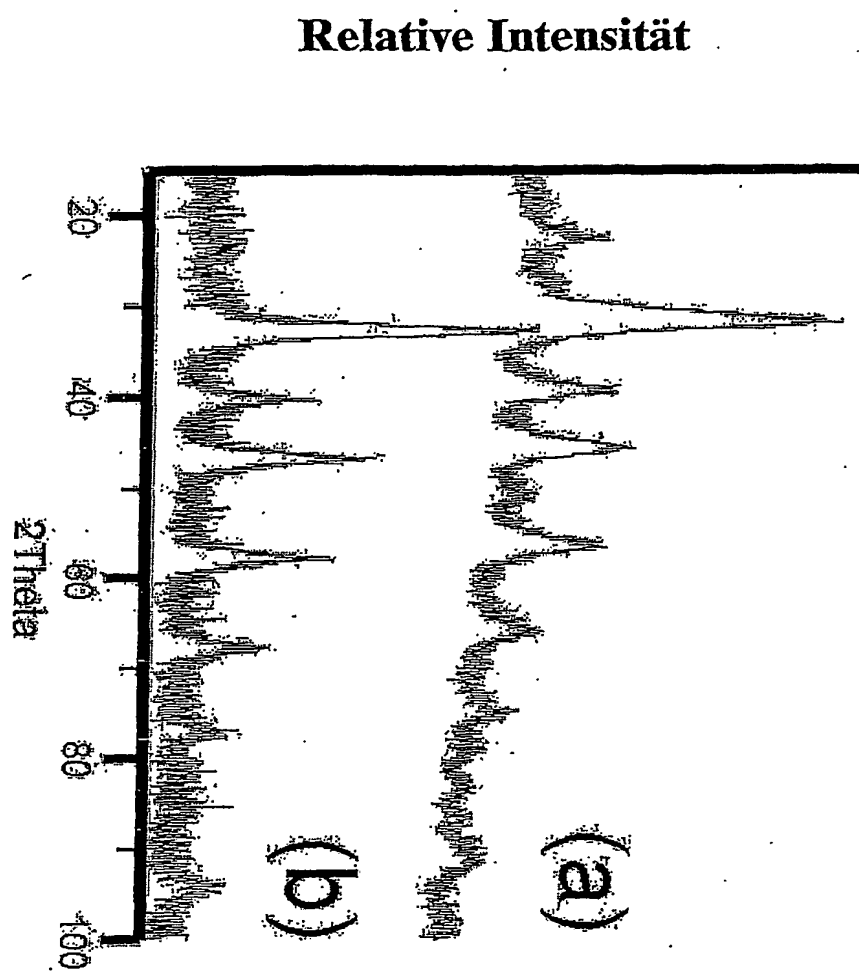
- 13 -

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
worin das Metall B ausgewählt wird aus der Gruppe der vier- oder
fünfwertigen Metalle.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6,
worin das Metall B Titan ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
worin das Lösungsmittel aus Alkoholen, Ketonen, Aldehyden und
10 Gemischen davon ausgewählt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
worin man einen Alkohol oder ein Gemisch eines Alkohols mit einem
Keton oder/und Aldehyd als Lösungsmittel verwendet.
10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
worin der Alkohol ein sterisch stabilisierender Alkohol ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
20 worin der Alkohol Benzylalkohol ist.
12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche ,
worin das Metallalkoxid in Schritt (b) Titanisopropoxid ist.
- 25 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
worin Schritt (b) bei einer Temperatur von 190 bis 220 °C durchgeführt
wird.
14. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
30 worin in Schritt (b) ein 10-100facher Überschuss des Lösungsmittels
vorliegt.

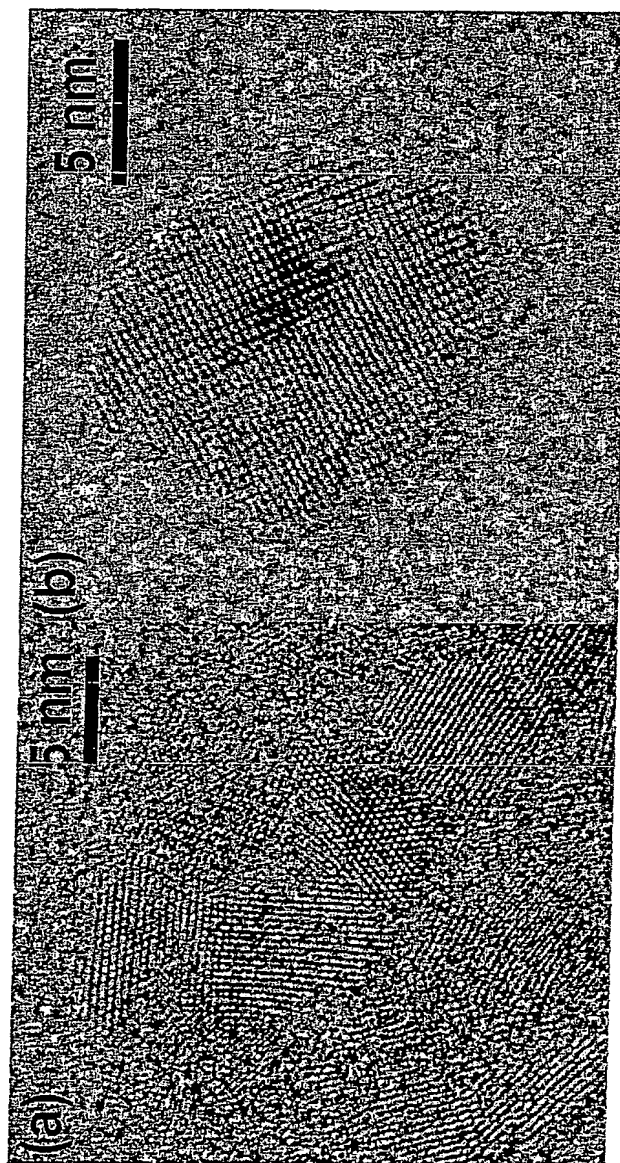
- 14 -

15. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
worin die nach Schritt (b) erhaltenen Perovskit-Teilchen eine mittlere
Größe von 5-10 nm besitzen.
- 5 16. Zusammensetzung von Perovskit-Teilchen der Formel ABO_3 , worin A ein
Metall geringer Wertigkeit oder eine Mischung von Metallen geringerer
Wertigkeit und B ein Metall hoher Wertigkeit oder eine Mischung von
Metallen höherer Wertigkeit ist,
erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1-15, worin die
10 mittlere Teilchengröße von 5-10 nm beträgt.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, worin die Gauß'sche
Standardverteilung der Teilchengröße kleiner als 30 % ist.
- 15 18. Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass es $BaTiO_3$ -, $SrTiO_3$ -, $BaZrO_3$ - oder $LiNbO_3$ -Teilchen sind.

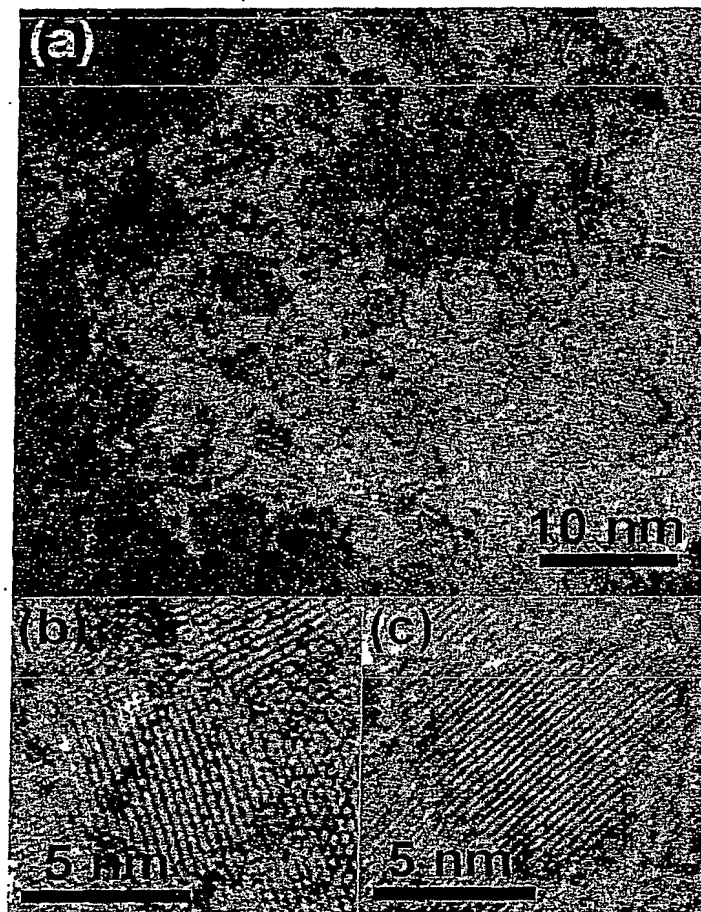
1/6

**Figur 1**

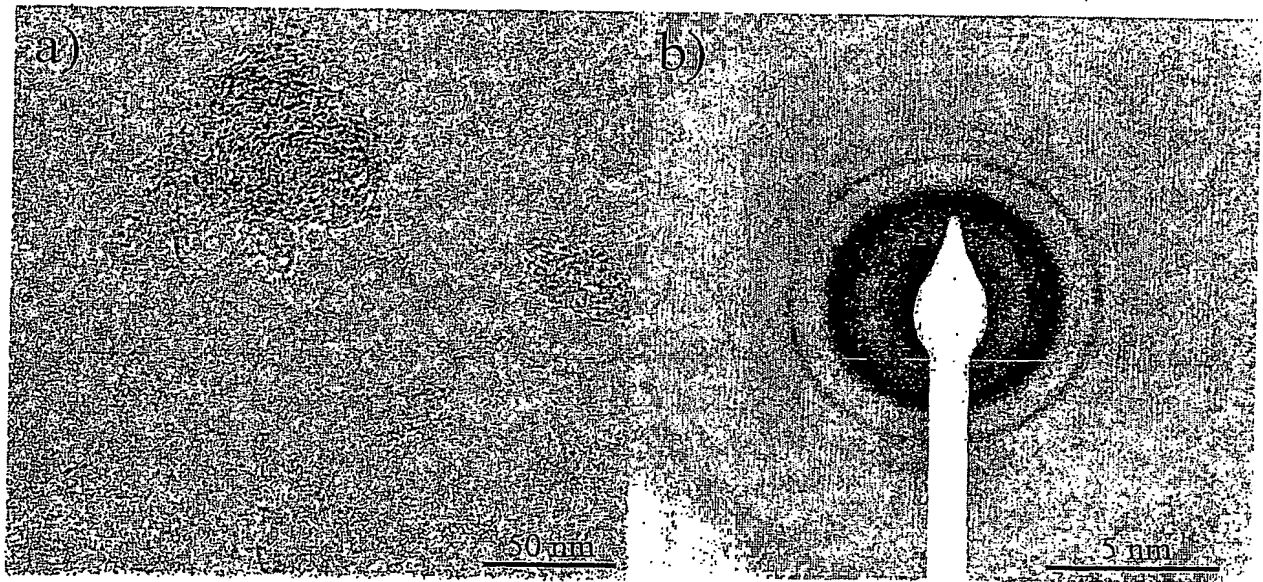
Figur 2



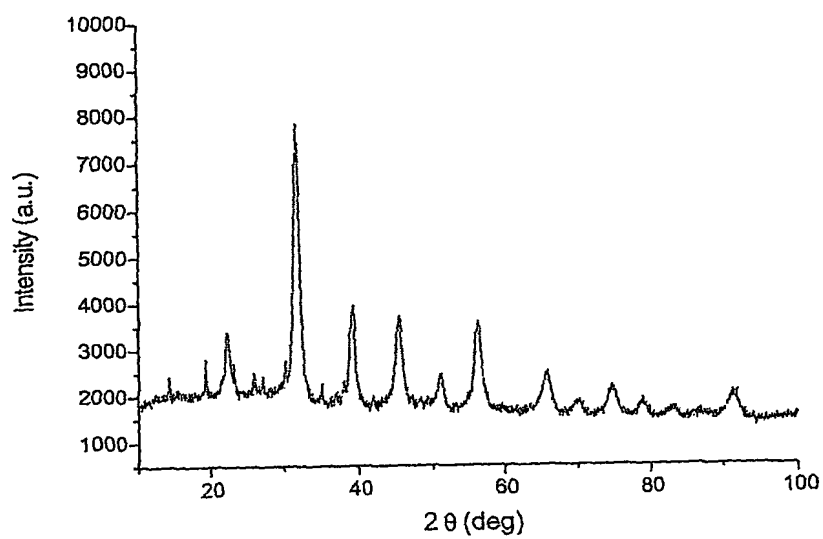
Figur 3



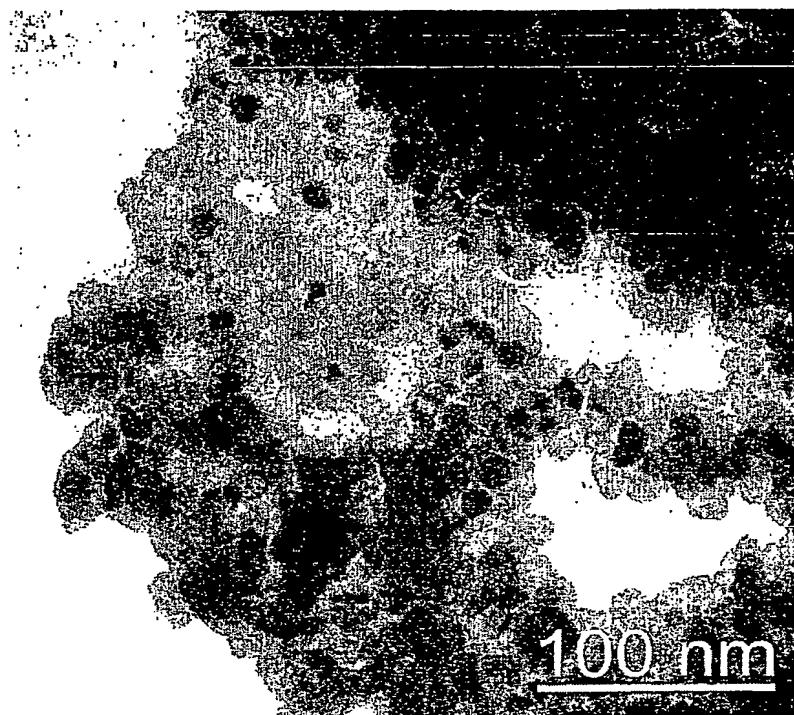
Figur 4



5/6

Figur 5

Figur 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B13/32 C01G1/02 C01G23/00 C01G25/00 C01G33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	S. O'BRIEN, L. BRUS, C. B. MURRAY: "Synthesis of Monodisperse Nanoparticles of Barium Titanate: Toward a Generalized Strategy of Oxide Nanoparticle Synthesis" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 123, no. 48, 5 December 2001 (2001-12-05), pages 12085-12086, XP002309212 cited in the application	16-18
A	the whole document	1-15
X	US 3 647 364 A (DOLLOFF RICHARD T ET AL) 7 March 1972 (1972-03-07)	16-18
A	claims 1-3,5 examples	1-15
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2004

Date of mailing of the international search report

21/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rhodes, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009313

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 362 830 A (BASF AG) 19 November 2003 (2003-11-19) the whole document	16-18
A	US 4 968 498 A (LEROT LUC ET AL) 6 November 1990 (1990-11-06) claims 1,9-11 column 1, line 39 - column 2, line 2 examples	1-18
A	DE 198 51 388 A (PHILIPS CORP INTELLECTUAL PTY) 11 May 2000 (2000-05-11) claims 1-6 example 1	1-18
A	US 5 908 802 A (VOIGT JAMES A ET AL) 1 June 1999 (1999-06-01) claims 1-6 column 3, lines 15-29 figure 1; examples	1-18
A	K. ISHIKAWA, N. OKADA, K. TAKADA, T. NOMURA, M. HAGINO: "Crystallization and Growth Process of Lead Titanate Fine Particles from Alkoxide-Prepared Powders" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 33, no. 6A, 15 June 1994 (1994-06-15), pages 3495-3499, XP002309213 the whole document	1-18
T	M. NIEDERBERGER, N. PINNA, J. POLLEUX, M ANTONIETTI: "A General Soft-Chemistry Route to Perovskites and Related Materials: Synthesis of BaTiO ₃ , BaZrO ₃ and LiNbO ₃ Nanoparticles" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 47, no. 13, 19 April 2004 (2004-04-19), pages 2270-2273, XP002309214 WEINHEIM, DE the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009313

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3647364	A	07-03-1972	NONE	
EP 1362830	A	19-11-2003	DE 10221499 A1 DE 10232791 A1 EP 1362830 A2 JP 2004131364 A US 2003215384 A1	27-11-2003 12-02-2004 19-11-2003 30-04-2004 20-11-2003
US 4968498	A	06-11-1990	FR 2617151 A1 AT 84767 T AU 596748 B2 AU 1841388 A CN 1030393 A ,B DE 3877634 D1 DE 3877634 T2 DK 355188 A EP 0297646 A1 JP 1018904 A NO 882868 A PT 87824 A ,B	30-12-1988 15-02-1993 10-05-1990 05-01-1989 18-01-1989 04-03-1993 24-06-1993 30-12-1988 04-01-1989 23-01-1989 30-12-1988 31-05-1989
DE 19851388	A	11-05-2000	DE 19851388 A1	11-05-2000
US 5908802	A	01-06-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009313

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B13/32 C01G1/02 C01G23/00 C01G25/00 C01G33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	S. O'BRIEN, L. BRUS, C. B. MURRAY: "Synthesis of Monodisperse Nanoparticles of Barium Titanate: Toward a Generalized Strategy of Oxide Nanoparticle Synthesis" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 123, Nr. 48, 5. Dezember 2001 (2001-12-05), Seiten 12085-12086, XP002309212 in der Anmeldung erwähnt	16-18
A	das ganze Dokument	1-15
X	US 3 647 364 A (DOLLOFF RICHARD T ET AL) 7. März 1972 (1972-03-07)	16-18
A	Ansprüche 1-3,5 Beispiele	1-15
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

6. Dezember 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

21/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rhodes, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
P, X	EP 1 362 830 A (BASF AG) 19. November 2003 (2003-11-19) das ganze Dokument	16-18
A	US 4 968 498 A (LEROT LUC ET AL) 6. November 1990 (1990-11-06) Ansprüche 1,9-11 Spalte 1, Zeile 39 - Spalte 2, Zeile 2 Beispiele	1-18
A	DE 198 51 388 A (PHILIPS CORP INTELLECTUAL PTY) 11. Mai 2000 (2000-05-11) Ansprüche 1-6 Beispiel 1	1-18
A	US 5 908 802 A (VOIGT JAMES A ET AL) 1. Juni 1999 (1999-06-01) Ansprüche 1-6 Spalte 3, Zeilen 15-29 Abbildung 1; Beispiele	1-18
A	K. ISHIKAWA, N. OKADA, K. TAKADA, T. NOMURA, M. HAGINO: "Crystallization and Growth Process of Lead Titanate Fine Particles from Alkoxide-Prepared Powders" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Bd. 33, Nr. 6A, 15. Juni 1994 (1994-06-15), Seiten 3495-3499, XP002309213 das ganze Dokument	1-18
T	M. NIEDERBERGER, N. PINNA, J. POLLEUX, M ANTONIETTI: "A General Soft-Chemistry Route to Perovskites and Related Materials: Synthesis of BaTiO ₃ , BaZrO ₃ and LiNbO ₃ Nanoparticles" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, Bd. 47, Nr. 13, 19. April 2004 (2004-04-19), Seiten 2270-2273, XP002309214 WEINHEIM, DE das ganze Dokument	

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009313

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3647364	A	07-03-1972	KEINE	
EP 1362830	A	19-11-2003	DE 10221499 A1	27-11-2003
			DE 10232791 A1	12-02-2004
			EP 1362830 A2	19-11-2003
			JP 2004131364 A	30-04-2004
			US 2003215384 A1	20-11-2003
US 4968498	A	06-11-1990	FR 2617151 A1	30-12-1988
			AT 84767 T	15-02-1993
			AU 596748 B2	10-05-1990
			AU 1841388 A	05-01-1989
			CN 1030393 A ,B	18-01-1989
			DE 3877634 D1	04-03-1993
			DE 3877634 T2	24-06-1993
			DK 355188 A	30-12-1988
			EP 0297646 A1	04-01-1989
			JP 1018904 A	23-01-1989
			NO 882868 A	30-12-1988
			PT 87824 A ,B	31-05-1989
DE 19851388	A	11-05-2000	DE 19851388 A1	11-05-2000
US 5908802	A	01-06-1999	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.